

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
 - FADED TEXT
 - ILLEGIBLE TEXT
 - SKEWED/SLANTED IMAGES
 - COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
 - GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

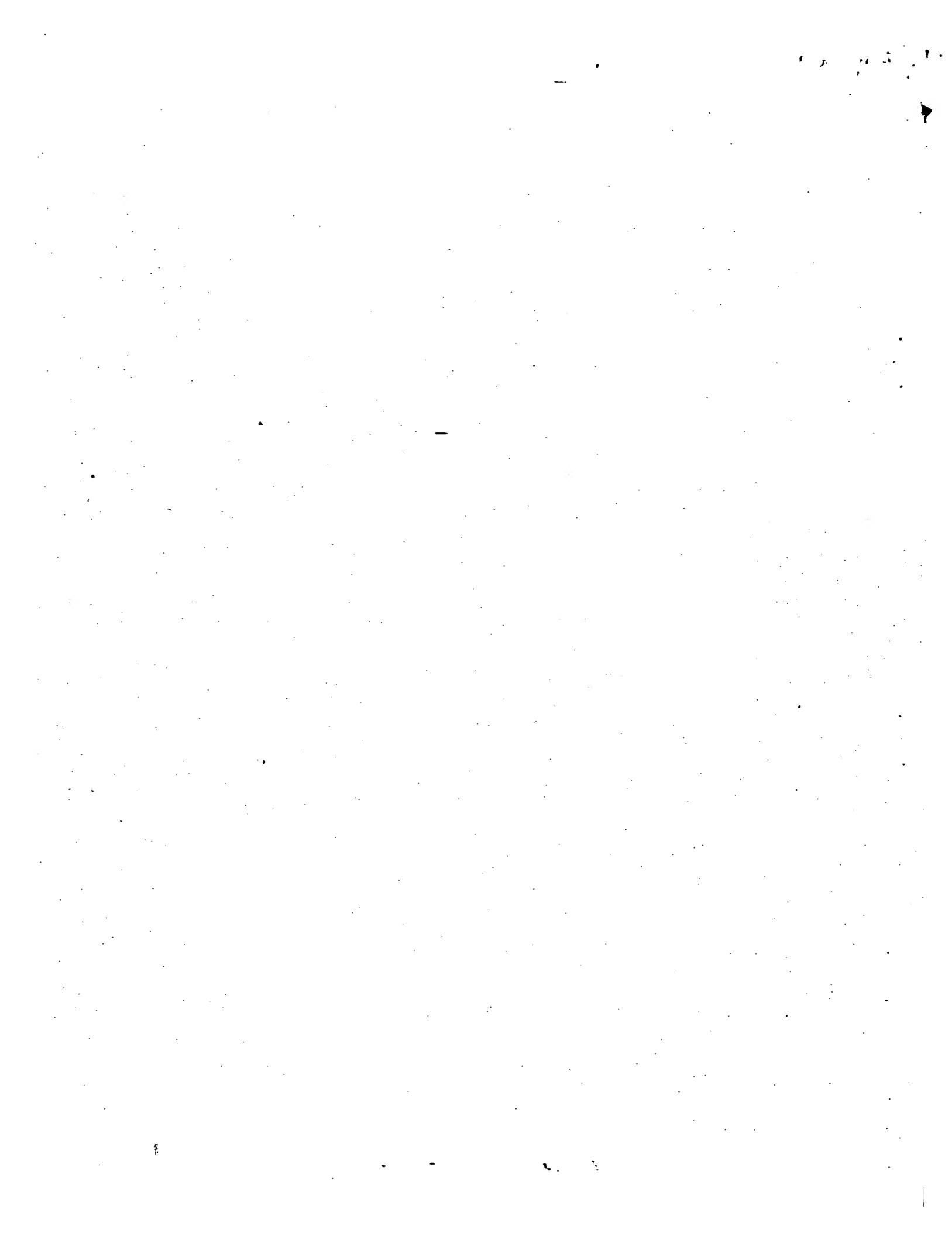
**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

JA 0040760
APR 1978

37505A/21	A41 E13	TEIJIN KK	TEL 28.09.76 *JS 3040-760
28.09.76-JA-115365 (13.04.78) C07d-2, + 45			
Unsatd. imido-ester(s) used to mfr. polyesterimide resins - prep'd. by reacting unsatd. imido-carboxylic acid with poly:ol			
New process for producing unsatd. imidoesters comprises (1) reacting ≥ 1 species (cpd. A) of unsatd. imidocarboxylic acids of formula (I) and/or their esters with ≥ 1 species of polyols (B), or alternatively (2) reacting cpd. (A) and polyols (B) with ≥ 1 species of polycarboxylic acids and/or their ester-forming derivs. (C) (where R = (m+1)-valent organic residue; D = vivalent organic residue contg. ethylene type C-C double bond; m is ≥ 1 .)			
<p>The unsatd. imidoesters are solidified by radical reaction of Michael addn. to polyamines to yield heat-resisting polyester imide resins, which are used as mouldings, enamel varnish, films, impregnant varnish or adhesives.</p> <p>In (I), D includes </p> <p>$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-$ and $-\text{CCl}=\text{CCl}-$, and R can be explained by the</p>			

A1-B3, 1-C1) E(b-D3, b-D13, 7-D2, 7-D3). 356

corresp. aminocarboxylic acids of formula $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_p\text{-COOH}$ (where p = 1-20), or aminocarboxylic acids such as hexahydro-p-aminobenzoic acid, 4-aminomethyl-cyclohexanecarboxylic acid, etc. (B) includes aliphatic or alicyclic polyols, e.g. ethylene glycol, tetramethylene glycol, cyclohexanedimethanol, etc., or aromatic or heterocyclic polyols, e.g., hydroquinone, tri(β-hydroxyethyl)isocyanurate, etc. (C) includes terephthalic acid, isophthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, etc. The reaction is carried out at 150-300°C under usual or decreased pressure in fusing state or in an inert solvent, e.g., PhMe, Ph(Me)₂, PhCl, Ph(Cl)₂, PhNO₂, cresol, in the presence of Li, Na, K, Ca, Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Ti, Sb, Sn, Pb, Ge, B or their cpds. (5pp52)



⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭53-40760

⑪Int. Cl.²
C 07 D 209/48

識別記号

⑫日本分類
16 E 33

庁内整理番号
7009-44

⑬公開 昭和53年(1978)4月13日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全5頁)

⑭不飽和イミドエステル類の製造法

⑮特 願 昭51-115365

⑯出 願 昭51(1976)9月28日

⑰發明者 稲田博夫

同 岩田薰

日野市多摩平3-18-4

吉田二司

日野市多摩平3-5-18

⑱出願人 帝人株式会社

大阪市東区南本町1丁目11番地

⑲代理 人 弁理士 前田純博

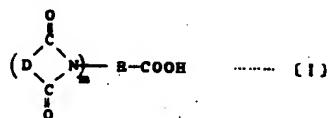
明細書

1. 発明の名前

不飽和イミドエステル類の製造法

2. 特許請求の範囲

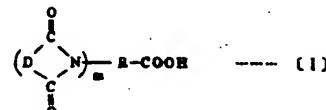
1. 一般式(I)



出し、式中Bは($n+1$)個の有機基、Dはエチレン環状基-炭素二重結合を含む2個の有機基、nは1以上の整数を示す。

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び/又はそのエステルの少くとも1種の化合物と、少くとも1種のポリオール(即ち、少くとも1種のポリカルボン酸及び/又はそのエス

2. 一般式(I)



但し、式中Bは($n+1$)個の有機基、Dはエチレン環状基-炭素二重結合を含む2個の有機基、nは1以上の整数を示す。

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び/又はそのエステルの少くとも1種の化合物と、少くとも1種のポリオール(即ち、少くとも1種のポリカルボン酸及び/又はそのエス

2. 発明の詳細な説明

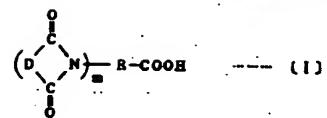
本発明は耐熱性高強度の原料として有用な不飽和イミドエステル類の製造法に関する。従来、不飽和基を有し、ラジカル硬化し易い樹脂としては、例えば不飽和ポリエスチル、ジアリールフタレート樹脂及びマレイイミド系樹脂等が知られている。特にマレイイミド系樹脂は一般

ビスマレイミド化合物をラジカル的に硬化させることにより得られ、耐熱性に優れた樹脂として電気、電子、機械その他の部品等の分野に成商品、化粧板、模擬板、エナメルワックス、合板ワニス等の形態でひろく使用されている。更に上記ビスマレイミド化合物は、これが單にラジカル的に硬化可能であるのみならずボリマーととのマイケル付加反応により架橋硬化することも可能であり、応用範囲の広い化合物である。かかるビスマレイミド化合物のうち既に主張したエスチル結合を有するいわゆるイミドエスチル化合物は上記硬化処理により可塑性の良好な耐熱性樹脂を与える材料として特に有用である。

本発明者は、この様な末端にマレイイド基の如き不飽和イミド基を有するエスチル類の改良された製造法を提供すべく試験研究の結果本発明に到達したものである。

即ち本発明は、

（1）一般式〔1〕



但し、式中 R は ($m + 1$) 個の有機基、D はエチレン基炭素-炭素二重結合を含む 3 個の有機基、m は 1 以上の整数を示す。
で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び／又はそのエスチルの少くとも 1 種の化合物 (I) と少くとも 1 種のボリオール (II) を反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエスチル類の製造法〔以下発明山ともいいう〕である。

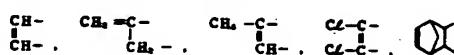
2 一般式〔1〕



但し、式中 R は ($m + 1$) 個の有機基、D はエチレン基炭素-炭素二重結合を含む 3 個の有機基、m は 1 以上の整数を示す。

で表わされる不飽和イミドカルボン酸及び／又はそのエスチルの少くとも 1 種の化合物 (I) と少くとも 1 種のボリオール (II) を反応せしめることを特徴とする不飽和イミドエスチル類の製造法〔以下発明山ともいいう〕である。

本発明山及びはにおいて細成分と用いられる化合物は一般式〔1〕で表わされる不飽和イミドカルボン酸やそのエスチルである。一般式〔1〕における D としては、例えば



及び  が表わされ、特に  が好ましい。

一般式〔1〕における R としては、これを便宜上対応するアミノカルボン酸の形で示すと



〔但し、n は 1 ~ 20 の整数〕

で示される α -アミノカルボン酸、更にはヘキサヒドロ- α -アミノ安息香酸、 α -アミノ

チルシクロヘキサンカルボン酸等の脂肪族あるいは脂環族のアミノカルボン酸；例えば α -アミノ安息香酸、 α -ジアミノ安息香酸、 α -アミノ- β -カルボキシベンゾフエノン等の芳香族アミノカルボン酸等があげられる。

不知物に用いられる細成分としては、一般式〔1〕で示されるイミドカルボン酸の如くそのエスチルが好ましく使用される。該エスチルとは炭素数 1 ~ 4 のアルキルエスチル、あるいは不活性有機基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 15 のアリールエスチルである。例えばメチルエスチル、エチルエスチル、イソブロピルエスチル、ヨーロピルエスチル、 α -ブチルエスチル、イソブチルエスチル等のアルキルエスチル；例えばエニルエスチル、トリールエスチル、ナフチルエスチル、キシリルエスチル、クロルフェニルエスチル、メトキシフェニルエスチル等のアリールエスチル等があげられる。

W 部分としては、これらのイミドカルボン酸及びそのエスチルのうち、アリールエスチルが

その反応性も高く、次に述べる四成分あるいは四+四成分との反応に類似の反応等を併せわざいので好ましい。既にフェニルエスチルが好んで用いられる。

本発明において四成分として用いられるポリオールとしては、例えばエチレンタリコール、プロピレンタリコール、トリメチレンタリコール、テトラメチレンタリコール、ベンタメチレンタリコール、オクタメチレンタリコール、デカタメチレンタリコール、シクロヘキサンジタリコール、ジエチレンタリコール、グリセリン、トリメチロールアロバン、ベンタエリスリトール等の脂肪族あるいは環状族のポリオール；例えばエチーピス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、エチーピス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ハイドロキサン等の芳香族ポリオール；例えばトリス(4-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等の複数種含有ポリオール等を挙げることができる。

ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸ジ無水物、ブタンテトラカルボン酸ジ無水物、シクロベンタンテトラカルボン酸ジ無水物、4,4'-ミリーナフタレンテトラカルボン酸ジ無水物、トリメリット酸無水物等の酸無水物を挙げることができる。又、これらポリカルボン酸及びそのエステルが酸性固体は年なる例示にすぎず、例えば分子中にイミド結合、ヒダントイン結合、オキサジアゾール結合、ベンファミダゾール結合、ベンフォキサゾール結合、トリアゾール結合等を有するポリカルボン酸及びそのエスチル形成性固体も同様に使用することができます。

本発明の方法に従つて反応の順序は大別すると次の四く大なる。

④ 山成分及び側成分、又いは山・側及び側の三成分を同時に触媒反応せしめる〔本発明③又いは本発明④〕。

④ 四成分と四成分とを予め反応せしめ、次いで山成分を触媒し反応せしめる〔本発明④〕。

これらのポリオールは既んの例示であり、他にも例えばジメチル-1,3-ビスヒドロキシエチルヒダントインの如き分子中にヒダントイン結合を有するものやその他のイミド結合；オキサジアゾール結合、ベンファミダゾール結合、ベンフォキサゾール結合、トリアゾール結合等を分子中に有するポリオールも同様に使用することができる。

本発明において四成分として用いられるポリカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、トリテレン酸、トリメリット酸、シクロヘキサンジカルボン酸、セベナン酸、テジビン酸等が挙げられるが、本発明では、ポリカルボン酸のエスチル化物等も同様に用いられる。かかる酸固体としては酸ハライド、アルカリ成形はアリールエスチル、又いは例えばビコトリリット酸ジ無水物。

これらの反応は通常100-200°Cで、當圧あるいは酸圧下いずれかの取扱い酸下あるいは不活性ガス、例えばトルエン、マシン、タロルベンゼン、シクロベンゼン、ニトロベンゼン、タレゾール等の共存下に行なわれる。

反応に際しては、触媒が好んで用いられ、例えばLi、Na、K、Ca、Mg、Mn、Zn、Pb、Co、Ti、Sr、Ba、Pb、Ge、B等いはこれらの化合物が用いられる。

本発明において、山成形としてイミドカルボン酸を用いる場合はその反応性が弱たるアリールエスチルに匹敵する。しかし、その代にはジフェニルカルボネートの四ヒドロキアリールカルボネートセカルボン酸に対しシクロヘキサンエチルはそれ以上併用すると反応が促進されるのでほしい。

本発明により得られる不飽和イミドエスチル類は前述の如くラジカル的に減らすポリアミンとのマイケルカイ反応あるいはその他の手段により硬化せしめることにより耐熱性に優れたポリエ

スチルイミド系樹脂に硬化できる。この樹脂は成膜品、エアメールワニス、フィルム、合成ワニス、接着剤等の有用な用途に広く用いることができる。

以下に実験例をあげる。なお例中の「部」はすべて「重量部」である。

実験例1

ジメタルテレフタレート 1.0 部、エチレングリコール 0.5 部、トリス(アービドニキニテル)イソシアレート 0.5 部、ナタニウムテトラブチオキシド 0.01 部を混合器付反応器に仕込み、150~240℃に加熱し、反応により生成するメタノールを系外に除去せしめつつ反応せしめた。生成微量のメタノールが放出してから反応物を混合器付を反応器に移し、

次にヨーマレイイミド安息香酸フェニル 0.5 部を混合器付に被圧とし 10 分後に絶対圧約 0.5 mmHg となる様にし、更に 3 分間反応せしめた。次にヨーマレイイミド安息香酸フェニル 0.5 部を混合器付

フエニルメタジ 2.0 部を添加し 250℃で 1.5 分加熱すると硬化し、耐熱性の優れた樹脂を与えることがわかつた。

実験例2

混合器付反応器にイソフタル酸ジフェニル 2.0 部、ヨーマレイイミド安息香酸フェニル 1.17 部、エチレングリコール 0.3 部、ベンタエリスリトール 1.1 部、ナタニウムテトラブチオキシド 0.07 部を仕込み、250℃で常圧下 30 分、次いで系内を窒素に被圧とし、1.5 分後に約 0.5 mmHg の絶対圧として更に 1.5 分反応せしめ、軟化点 100~110℃での透明のイミドエスチルを得た。この反応生成物 1.0 部に対し 1.2 部のビーグラミノジフェニルエーテルを添加し、200℃で 1 時間加熱したところ耐熱性の優れた樹脂が得られた。

実験例3

ヨーマレイイミド安息香酸フェニル 0.5 部、トリスビ

特開昭53-40760(4)

度温度を 230℃に下げ、常圧下 1.5 分、次いで系内を 1.0 分後に絶対圧約 0.5 mmHg となる様に窒素に被圧とし、更に 3 分間反応せしめた。得られたイミドエスチル化合物 1.0 部にビーグラミノジフェニルエーテル 0.5 部を混合し、200℃にて 1 時間加熱したところ反応物は硬化し耐熱性の優れた樹脂が得られた。

実験例4

ヨーマレイイミド安息香酸フェニル 0.5 部、トリス(アービドニキニテル)イソシアレート 0.5 部、ナタニウムテトラブチオキシド 0.01 部を混合器付反応器に仕込み、250℃で常圧下 30 分、次いで 1.5 分後に絶対圧約 0.5 mmHg にて被圧とし、更に 3 分間反応せしめた。次にヨーマレイイミド安息香酸フェニル 0.5 部を混合器付に被圧とし、250℃で 1.5 分後に絶対圧約 0.5 mmHg にて被圧とし、更に 3 分間反応せしめた。得られたイミドエスチル化合物は軟化点 100~110℃で透明であつた。このイミドエスチル化合物 1.0 部に対し 1.0 部

ドロキシエチルイソシアレート 2.61 部、ジフェニルカーボネート 2.06 部、ナタニウムテトラブチオキシド 0.03 部、及びヨータレゾール 1.0 部を混合器付反応器に仕込み、ヨータレゾールの直线下 4 時間反応せしめた。次に反応物を実験例 3 と同様の反応器に移しヨータレゾールを追出した後、実験例 3 と同様に反応せしめたところ軟化点 95~105℃での透明のイミドエスチル化合物が得られた。

実験例5

ジメタルテレフタレート 1.24 部、エチレングリコール 0.3 部、オベンゼンテレングリコール 1.04 部、酢酸カルシウム 0.02 部を混合器付反応器に仕込み、150~230℃に加熱し軟化點急のメタノールが放出するまで反応せしめた。次に反応物を混合器付反応器に移しヨーマレイイミド安息香酸フェニル 0.5 部を添加し 250℃で常圧下 30 分、次いで系内を

特開昭53-40760◎

手続補正書

昭和51年11月2日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特開昭51-115565号

2. 発明の名称

不飽和イミドエスチル類の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(300) 告人株式会社

代表者 大庭晋三

4. 代理人 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号

(窓口ビル)

告人株式会社内

(7726) 中野区中野二丁目2番1号

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の部

6. 補正の内容

特許

(1) 明細書第6頁第5行目の「モノ安息香酸、
55-」を「モノ安息香酸、P-アミノ安息
香酸、55-」に訂正する。

以上

~~2650215~~ — 526/262

~~2890201~~ —
262 — 526/262

~~2906738~~ — 525/411

~~29719444~~ — 526/256

~~3074915~~ — 526/257

~~3429713~~ — 528-319